

10/532283
532,283

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037963 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 1/88**,
1/90, 1/92, 3/02, C07C 231/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011366

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2003 (14.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
02023572.7 23. Oktober 2002 (23.10.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **COGNIS IBERIA, S.L.** [ES/ES]; Poligono San Vin-
cente, E-08755 Castellbisbal (ES).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BIGORRA LLOSAS**,

Joaquin [ES/ES]; Duran i Sors N°1-9, Esc. G. 3°1a,
E-08201 Sabadell (ES). **BONASTRE GILABERT**,
Nuria [ES/ES]; Galicia 9, E-08210 Barbera del Vall (ES).
AMELA CONESA, Cristina [ES/ES]; Calle Giralte 3 B 2,
E-08290 Cerdanyola del Vallés (ES).

(74) Anwalt: **FABRY, Bernd**; Cognis Deutschland GmbH &
Co. KG, Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) Title: CONCENTRATED SURFACE-ACTIVE PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: KONZENTRIERTE GRENZFLÄCHENAKTIVE ZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: Concentrated surface-active preparations with low viscosity are disclosed, comprising (a) 25 to 55 wt. % amphoteric or zwitter-ionic surfactants (b) 0.01 to 5 wt. % alkaline sulphates with the proviso that the amounts are made up to 100 wt. % with water and optionally further electrolytic salts.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthal- tend (a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und (b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate mit der Massgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.



WO 2004/037963 A1

Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Substanzen und betrifft wässrige Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, insbesondere von Betainen, die sich trotz hoher Aktivsubstanzkonzentration durch eine geringe Pastenviskosität auszeichnen.

Stand der Technik

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside zeichnen sich durch ausgezeichnete Schaum- und Reinigungseigenschaften gepaart mit vorzüglicher Hautverträglichkeit aus. Sie dienen daher als wichtige Rohstoffe sowohl zur Herstellung von Detergentien (z.B. manuellen Geschirrspülmitteln) als auch Kosmetika (z.B. Haarshampoos). Aus der Gruppe dieser Verbindungen haben die Alkylbetaine, vorzugsweise die Alkylamidobetaine besondere Bedeutung erlangt, wobei das wichtigste Einzelprodukt zweifellos das Cocamidopropylbetain darstellt, welches beispielsweise unter der Bezeichnung Dehyton® PK (Cognis) im Handel erhältlich ist.

Amphotere bzw. zwitterionische Tenside gelangen als wässrige Zubereitungen in den Handel, wobei das Interesse der Hersteller insbesondere darauf gerichtet ist, Konzentrate zu verkaufen, d.h. die Menge an Wasser in den Zubereitungen möglichst gering zu halten. Diesem Wunsch sind jedoch Grenzen gesetzt, da sich der Aktivsubstanzgehalt nicht beliebig erhöhen lässt, weil die grenzflächenaktiven Substanzen – je nach weiteren Inhaltstoffen – oberhalb eines Wertes von etwa 40 Gew.-% beginnt, eine lamellare gelförmige Phase zu bilden. Der damit verbundene extreme Anstieg der Viskosität, der mitunter auch erst während der Lagerung auftritt, macht es praktisch unmöglich, die Stoffe noch zu fördern oder zu pumpen. Solche Produkte sind für den Handel aber ungeeignet.

In der Vergangenheit hat es nicht an Ansätzen gemangelt, dem Problem des Viskositätsaufbaus und der Lagerungsvergelung Abhilfe zu verschaffen. Insbesondere zu nennen ist der Zusatz von freien Fettsäuren, gegebenenfalls zusammen mit Glycerin, wie er in der europäischen Patentschrift EP 0560114 B1 (Goldschmidt) vorgeschlagen wird. Von Nachteil ist jedoch, dass Fettsäuren vergleichsweise teure Zusatzstoffe sind, nicht in allen nachfolgend hergestellten Endprodukten gerne gesehen werden und eine spürbare Absenkung der Pastenviskosität erst bei Werten von 1 bis 1,5 Gew.-% eintritt. Alternativ wird in der europäischen Patentschrift EP 0730572 B1 (Cognis) vorgeschlagen, die Viskosität durch den Zusatz von Hydroxycarbonsäuren oder deren Salzen, speziell von Natriumcitrat, zu erniedrigen. Hier reichen zwar schon geringere Mengen, doch macht der Preis, welcher sich noch über dem Niveau der Fettsäuren befindet, das Verfahren nur bedingt attraktiv.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue konzentrierte wässrige amphotere bzw. zwitterionische Tensidzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die sich bei einer Aktivsubstanzkonzentration von beispielsweise 25 bis 55 Gew.-% durch eine niedrige Brookfield-Viskosität (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von insbesondere weniger als 5.000 mPas auszeichnen und auch bei Lagerung nicht vergelen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 50 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside
- (b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

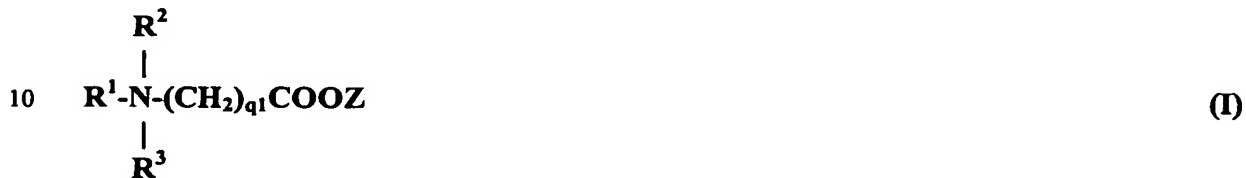
mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass schon die Gegenwart sehr geringer Mengen an Alkalisulfaten, speziell an Natriumsulfat, ausreichen, um die Pastenviskosität hochkonzentrierter wässriger Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden sowohl durch Zugabe während der Herstellung, als auch durch nachträgliche Beimischung zu den Pasten, deutlich herabzusetzen. Insbesondere wird auch der unerwünschte Effekt der allmählichen Vergelung zuverlässig verhindert.

Amphotere Tenside

Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

- 5 Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (I) folgen,



- 15 in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

- 25 Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (II) folgen,



- 30 in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure
- 40 sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylami-

nopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dime-thylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

- 5 Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C_{12/14}-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

15 Alkalisulfate

Bei den Alkalisulfaten handelt es sich um übliche anorganische Salze, wie beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat sowie deren Gemische. Der Einsatz von Natriumsulfat ist im Hinblick auf Preis und Verfügbarkeit bevorzugt.

20

Zubereitungen

- 25 Unter dem Begriff der oberflächenaktiven Zubereitungen sind die wässrigen Pasten der amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside als solche zu verstehen; sie enthalten insbesondere keine weiteren oberflächenaktiven Stoffe, jedoch herstellungsbedingt Elektrolytsalze, insbesondere Natriumchlorid, nicht umgesetzte Ausgangsstoffe sowie gegebenenfalls geringe Mengen freier Fettsäuren bzw. deren Salze. Die Zubereitungen können alkalisch oder sauer eingestellt sein, d.h. typisch einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 oder 1 bis 6 aufweisen. Der Gehalt an amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, der als „Aktivsubstanzgehalt“ bezeichnet wird, kann – bezogen auf die Zubereitung – im Bereich von 25 bis 55 Gew.-% liegen und beträgt in der Regel 35 bis 45 Gew.-%. Der Gehalt an Alkalisulfat kann dem gegenüber zwischen 0,01 und 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% - ebenfalls bezogen auf die Zubereitung – betragen. Die Menge an weiteren Inhaltsstoffe, die zum grenzflächenaktiven Charakter der Zubereitung jedoch nicht beitragen, speziell an Elektrolytsalzen wie Natriumchlorid, liegt typisch bei 5 bis 10 Gew.-%. Daraus ergibt sich ein üblicher Wassergehalt von etwa 35 bis etwa 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%. Die Viskosität derarti-

ger Zubereitungen beträgt dann nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) weniger als 5.000 mPas und liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 2.500 mPas.

5

Herstellverfahren

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass der Zusatz der Alkalisulfate sowohl während der Herstellung als auch nachträglich erfolgen kann; letzteres kann
10 dann bevorzugt sein, wenn man die Pastenviskosität sehr genau einzustellen wünscht. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich dadurch auszeichnet, dass man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogencarbonsäuren oder deren Alkalisalzen in an sich bekannter Weise betainisiert.
15 Zur Durchführung der Betainisierung sei ausdrücklich auf den Inhalt der eingangs zitierten Schriften zum Stand der Technik verwiesen, so dass sich eine umfassende Wiederholung an dieser Stelle erübrigt. Alternativ betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein zweites Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich nun dadurch auszeichnet, dass man wässrigen Pasten von
20 Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt. Wie schon oben erläutert, ist die Menge an Alkalisulfaten so zu berechnen, dass sich in den Endzubereitungen ein Gehalt von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% ergibt.

25

Gewerbliche Anwendbarkeit

Der Zusatz von Alkalisulfaten, speziell von Natriumsulfat, ist schon in sehr kleinen Mengen in vorzüglicher Weise geeignet, die Viskosität hochkonzentrierter, beispielsweise – bezogen auf Aktivsubstanz – 35 bis 45 Gew.-%iger Alkylbetain- oder Alkylamidobetainpasten soweit
30 herabzusetzen, dass diese problemlos pump- und förderbar sind. Dabei ist es unerheblich, ob der Zusatz während der Herstellung oder nachträglich erfolgt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher die Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside, wobei die Zusatzmenge – bezogen auf die Zubereitungen – 0,01 bis 5, vorzugsweise
35 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% betragen kann. Die so erhaltenen Konzentrate eignen sich beispielsweise zur Herstellung von manuellen Geschirrspülmitteln oder Haar-

shampoos, in denen sie z.B. in Mengen von 1 bis 15 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% enthalten sein können.

Beispiele

5

Vergleichsbeispiel 1

10

In einen 2-l-Vierhalskolben mit Thermometer, Kondensator, Wasserabscheider, N₂-Gaszuleitungsrohr und Rührer wurden 1083 g (5,3 mol) einer hydrierten Kokosfettsäure sowie 552 g (5,4 mol) N,N-Dimethylaminopropylamin gefüllt und unter Stickstoffstoffabdeckung auf 180°C erhitzt. Das Kondenswasser wurde kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl des Gemisches auf unter 5 abgesunken war. Danach wurde überschüssiges Amin im Vakuum entfernt. Auf diese Weise wurden 1500 g Kokosfettsäureamidopropyldimethylamin erhalten und mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt. Die Zubereitung war praktisch fest.

15

Beispiel 1

20

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch die Umsetzung der Kokosfettsäure mit dem N,N-Dimethylaminopropylamin in Gegenwart von 7,5 g (entsprechend 0,5 Gew.-% bezogen auf die Endzusammensetzung) Natriumsulfat wiederholt. Die Mischung wurde ebenfalls wieder mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt und besaß eine Viskosität nach Brookfield (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von 4.500 mPas.

25

Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiel V2

30

Einer wässrigen Zubereitung von Cocamidopropylbetain (Dehyton® PK, Cognis) mit einer Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% wurden nachträglich 0,5 bzw. 1 Gew.-% Natriumsulfat zugesetzt. Anschließend wurde das Erscheinungsbild und die Viskosität der Pasten bei 5, 10, 15 und 25 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1
Erscheinungsbild und Viskosität von Cocamidopropyl Betainpasten

	Zusatzmenge Natriumsulfat [Gew.-%]		
	ohne	0,5 Gew.-%	1,0 Gew.-%
<i>Erscheinungsbild</i>			
- bei 25 °C	vergelt	dünnflüssig, trüb	dünnflüssig, klar
- bei 15 °C	vergelt	flüssig, trüb	dünnflüssig, klar
- bei 10 °C	fest	zähflüssig	dünnflüssig, klar
- bei 5 °C	fest	fest	dünnflüssig klar
<i>Viskosität [mPas]</i>			
- bei 25 °C	vergelt		< 3.000
- bei 15 °C	vergelt		< 3.000
- bei 10 °C	fest		< 3.000
- bei 5 °C	fest		< 3.000

Patentansprüche

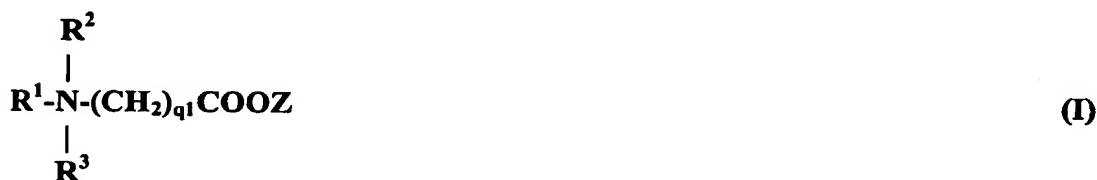
1. Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und
(b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Alkylbetaine der Formel (I) enthalten,



in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Alkylamidobetaine der Formel (II) enthalten,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q_2 für Zahlen von 1 bis 6, q_3 für Zahlen von 1 bis 3 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

- 5 5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen Natriumsulfat enthalten.
- 10 6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 aufweisen.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 aufweisen.
- 15 8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Viskosität nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von weniger als 5.000 mPas aufweisen.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogencarbonsäuren oder deren Alkalisalzen betainisiert.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet**, dass man wässrigen Pasten von Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt.
- 30 11. Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C11D1/88	C11D1/90
		C11D1/92
		C11D3/02
		C07C231/12
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	C11D	C07C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 14076 A (ALBRIGHT & WILSON) 26 May 1995 (1995-05-26)	11
A	claims example 1 page 16, paragraph 2 - paragraph 3 page 15, paragraph 4 - paragraph 6 ---	1-10
X	WO 93 25650 A (HENKEL CORP) 23 December 1993 (1993-12-23)	11
A	claims 1-7, 20-22, 27-30, 33, 34, 48 examples page 15, line 18 - line 28 page 17, line 3 - line 23 ---	1-10
A	WO 99 27048 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3 June 1999 (1999-06-03)	1-11
	claims 1-4, 6-9, 12-19 examples ---	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 February 2004		13/02/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/11366

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 656 346 A (WITCO SURFACTANTS GMBH) 7 June 1995 (1995-06-07) claims examples -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11366

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9514076	A	26-05-1995	AU 678312 B2	22-05-1997
			AU 8107494 A	06-06-1995
			CA 2153900 A1	26-05-1995
			CN 1117741 A	28-02-1996
			WO 9514076 A1	26-05-1995
			EP 0679180 A1	02-11-1995
			GB 2284215 A ,B	31-05-1995
			HK 1005778 A1	22-01-1999
			JP 8505900 T	25-06-1996
			NZ 275820 A	24-11-1997
			PL 309892 A1	13-11-1995
WO 9325650	A	23-12-1993	AU 4408893 A	04-01-1994
			CA 2135641 A1	23-12-1993
			EP 0647262 A1	12-04-1995
			JP 7507833 T	31-08-1995
			MX 9303569 A1	29-04-1994
			WO 9325650 A1	23-12-1993
			US 6087320 A	11-07-2000
WO 9927048	A	03-06-1999	US 5877143 A	02-03-1999
			AU 1593999 A	15-06-1999
			BR 9814226 A	03-10-2000
			CA 2310404 A1	03-06-1999
			EP 1032628 A1	06-09-2000
			HU 0004356 A2	28-04-2001
			JP 2001524583 T	04-12-2001
			NO 20002578 A	19-07-2000
			NZ 504579 A	25-07-2003
			PL 340548 A1	12-02-2001
			TR 200002175 T2	21-12-2000
			WO 9927048 A1	03-06-1999
EP 0656346	A	07-06-1995	EP 0656346 A1	07-06-1995
			DE 59305412 D1	20-03-1997
			ES 2099888 T3	01-06-1997

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/11366

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D1/88 C11D1/90 C11D1/92 C11D3/02 C07C231/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 14076 A (ALBRIGHT & WILSON) 26. Mai 1995 (1995-05-26)	11
A	Ansprüche Beispiel 1 Seite 16, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 15, Absatz 4 - Absatz 6 ---	1-10
X	WO 93 25650 A (HENKEL CORP) 23. Dezember 1993 (1993-12-23)	11
A	Ansprüche 1-7, 20-22, 27-30, 33, 34, 48 Beispiele Seite 15, Zeile 18 - Zeile 28 Seite 17, Zeile 3 - Zeile 23 ---	1-10
A	WO 99 27048 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Ansprüche 1-4, 6-9, 12-19 Beispiele ---	1-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "C" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2004		13/02/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neys, P

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11366

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 656 346 A (WITCO SURFACTANTS GMBH)</p> <p>7. Juni 1995 (1995-06-07)</p> <p>Ansprüche</p> <p>Beispiele</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9514076 A	26-05-1995	AU 678312 B2	22-05-1997
		AU 8107494 A	06-06-1995
		CA 2153900 A1	26-05-1995
		CN 1117741 A	28-02-1996
		WO 9514076 A1	26-05-1995
		EP 0679180 A1	02-11-1995
		GB 2284215 A ,B	31-05-1995
		HK 1005778 A1	22-01-1999
		JP 8505900 T	25-06-1996
		NZ 275820 A	24-11-1997
		PL 309892 A1	13-11-1995
WO 9325650 A	23-12-1993	AU 4408893 A	04-01-1994
		CA 2135641 A1	23-12-1993
		EP 0647262 A1	12-04-1995
		JP 7507833 T	31-08-1995
		MX 9303569 A1	29-04-1994
		WO 9325650 A1	23-12-1993
		US 6087320 A	11-07-2000
WO 9927048 A	03-06-1999	US 5877143 A	02-03-1999
		AU 1593999 A	15-06-1999
		BR 9814226 A	03-10-2000
		CA 2310404 A1	03-06-1999
		EP 1032628 A1	06-09-2000
		HU 0004356 A2	28-04-2001
		JP 2001524583 T	04-12-2001
		NO 20002578 A	19-07-2000
		NZ 504579 A	25-07-2003
		PL 340548 A1	12-02-2001
		TR 200002175 T2	21-12-2000
		WO 9927048 A1	03-06-1999
EP 0656346 A	07-06-1995	EP 0656346 A1	07-06-1995
		DE 59305412 D1	20-03-1997
		ES 2099888 T3	01-06-1997